

DE10209529

Publication Title:

RHODIUM-RICH CATALYSTS DOPED WITH RARE EARTH OXIDES

Abstract:

Abstract not available for DE10209529

Abstract of corresponding document: WO03074172

The present invention relates to a novel catalyst comprising at least one support material, rhodium as active metal either alone or in combination with further active metals from the platinum metal group and also at least one rare earth oxide as promoter, where the mass ratio of rhodium to the sum of further active metals from the platinum metal group is at least 1:4.5. Aging or deactivation caused by sulphur-containing deposits can be minimized in the catalyst of the invention. The present invention further provides a method of purifying exhaust gas from internal combustion engines which are predominantly operated in a lean mode and in which the catalysts of the invention are used in a rich-lean cycle. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 102 09 529 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20

DE 102 09 529 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 102 09 529.9
⑯ ⑯ Anmeldetag: 4. 3. 2002
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 25. 9. 2003

⑯ Anmelder:

hte AG the high throughput experimentation
company, 69123 Heidelberg, DE

⑯ Vertreter:

Ricker, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80538
München

⑯ Erfinder:

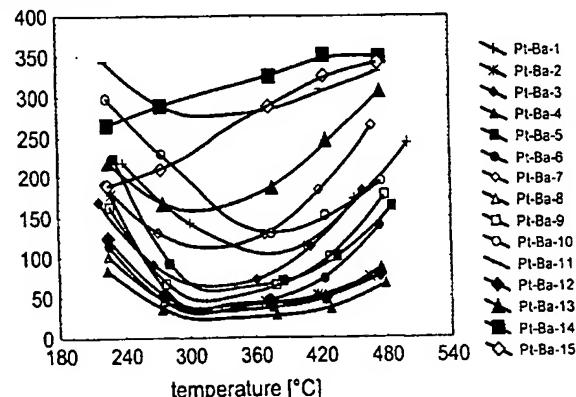
Strehlau, Wolfgang, 69221 Dossenheim, DE;
Stichert, Wolfram, 69124 Heidelberg, DE; Bechtel,
Jürgen, 69121 Heidelberg, DE; Maier, Jürgen, 68229
Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Rhodiumreiche und mit Seltenerd-Oxiden dotierte Katalysatoren

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen Katalysator, umfassend mindestens ein Trägermaterial, Rhodium als Aktiv-Metall alleine oder in Verbindung mit weiteren Aktiv-Metallen aus der Gruppe der Platin-Metalle, sowie mindestens ein Seltenerd-Oxid als Promotor, wobei das Gewichts-Verhältnis von Rhodium zur Summe der weiteren Aktiv-Metalle aus der Gruppe der Platin-Metalle mindestens 1 : 4,5 beträgt. Im Gegensatz zu den Katalysatoren nach dem Stand der Technik kann im erfindungsgemäßen Katalysator Alterung bzw. Deaktivierung durch schwefelhaltige Ablagerungen minimiert werden. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Abgasreinigung von Motoren mit interner Verbrennung, die überwiegend im Magerbetrieb gefahren werden, bei welchem die erfindungsgemäßen Katalysatoren in einem Fett-Mager-Zyklus eingesetzt werden.



DE 102 09 529 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen Katalysator umfassend mindestens ein Trägermaterial, Rhodium als Aktiv-Metall alleine oder in Verbindung mit weiteren Aktiv-Metallen aus der Gruppe der Platin-Metalle, sowie mindestens ein Seltenerd-Oxid als Promotor, wobei das Massenverhältnis von Rhodium zur Summe der weiteren Aktiv-Metalle aus der Gruppe der Platin-Metalle mindestens 1 : 4,5 beträgt. Im Gegensatz zu den Katalysatoren nach dem Stand der Technik kann im erfundungsgemäßen Katalysator Alterung bzw. Deaktivierung durch schwefelhaltige Ablagerungen minimiert werden. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Abgasreinigung von Motoren mit interner Verbrennung, die überwiegend im Magerbetrieb gefahren werden, bei welchem die erfundungsgemäßen Katalysatoren in einem Fett-Mager-Zyklus eingesetzt werden.

[0002] Zu den wesentlichen Aufgaben, die im Zusammenhang mit Motoren mit interner Verbrennung zu lösen sind, gehören spätestens seit den 70er Jahren das Senken des Kraftstoff-Verbrauches sowie das Minimieren des Schadstoff-Ausstoßes. Aufgrund der herausragenden Bedeutung dieser Parameter, insbesondere bedingt durch die sich ständig erhöhende Verkehrsdichte und limitierte Ressourcen (zu denen mittlerweile auch eine schadstofffreie Atmosphäre gezählt werden muss), wird dieses Aufgabengebiet naturgemäß sehr intensiv bearbeitet. Diese Tatsache spiegelt sich insbesondere in einem umfangreichen Stand der Technik wieder.

[0003] Trotz der großen Zahl an bereits bestehenden Lösungsansätzen, verbleiben dennoch viele Probleme, die für das Fachgebiet von besonderer Bedeutung sind; so insbesondere auch das in der vorliegenden Erfindung behandelte Problem der Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von Katalysatoren und deren Resistenz gegen Deaktivierung durch Schwefel-Verbindungen. Dies gilt insbesondere für Katalysatoren, die zur Abgas-Reinigung in Kraftstoff-Motoren im nicht-stöchiometrischen Bereich eingesetzt werden. Eine solche Betriebsweise liegt beispielsweise Motoren zugrunde, die vorzugsweise im Magerbetrieb, d. h. bei Sauerstoff-Überschuss gefahren werden und die als ein besonders zukunftsreicher Motoren-Typ angesehen werden.

[0004] Eine Übersicht über die NO_x -Katalyse ganz allgemein mit Referenzen zu den gebräuchlichsten Abgas-Katalysatoren und dabei insbesondere DeNO_x -Katalysatoren sowie NO_x -Speicher-Katalysatoren, ist in W. Strehlau et al. Neue Entwicklungen in der katalytischen Abgasnachbehandlung von Magermotoren, Tagung "Motor und Umwelt" (1997) sowie in Weisweiler Entfernen von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenen Automobilabgasen, Chemie. Ing. Technik 72 (2000) S. 441-449 zu finden. Der Schwerpunkt dieser Druckschrift liegt auf der Beschreibung von Katalysatoren für Motoren, die Benzin direkt einspritzen (BDE-Motoren), also für Mager-Motoren. Insbesondere wird ausgeführt, dass Katalysatoren mit kontinuierlichen DeNO_x -Technologien nach dem Stand der Technik im Mager-Betrieb nicht selektiv genug arbeiten, um Abgase so von Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu befreien, dass die in Europa im Moment sowie in der Zukunft gültigen Grenzwerte (EURO III/IV) für die Belastung von Abgasen mit den vorgenannten Substanzen eingehalten werden können. Als Nachteile von DeNO_x -Katalysatoren sind zu nennen, dass Pt-Katalysatoren in dieser Betriebsweise verstärkt Lachgas-Bildung zeigen sowie Zeolith-Katalysatoren eine mangelhafte thermische Stabilität aufweisen. Die ungenügende Wirkung von DeNO_x -Katalysatoren für Mager-Motoren kann ganz allgemein auf den im Magerbetrieb vorliegenden Sauerstoff-Überschuss zurückgeführt werden, der die katalytische Reduktion von NO_x an Aktivmetallen behindert. Bei den angesprochenen DeNO_x -Katalysatoren handelt es sich beispielsweise um HC-SCR-Katalysatoren (SCR = selective catalytic reduction; HC = hydrocarbon) mit Iridium und Platin-Technologien, wie sie u. a. in US 5 474 965 oder EP A 0 602 602 beschrieben sind.

[0005] Eine den HC-SCR-Katalysatoren überlegene Technologie bedient sich der Speicherung (Adsorption) von NO_x in basischen Oxiden während des Mager-Betriebes, wobei die dabei entstehenden Nitrate im Rahmen einer komplizierten und programmaufwendigen Motorsteuerung in kurzen "Ansetzungsphasen" (d. h. bei Sauerstoff-Mangel) unter dann reduzierenden Bedingungen katalytisch zu Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden. Dieser Arbeitsweise entsprechend werden solche Katalysatoren als "NO_x-Speicherkatalysatoren" oder auch als "NO_x-Adsorber" bezeichnet. Die Funktion von solchen Speicherkatalysatoren ist ausführlich in der SAE-Schrift 950809 beschrieben. Als NO_x-Speichermaterialien sind grundsätzlich alle Materialien geeignet, die aufgrund ihrer basischen Eigenschaften in der Lage sind, Stickoxide als Nitrate zu speichern, wobei die Nitrate unter den vorgegebenen Temperaturbedingungen stabil sein müssen. Dementsprechend kommen bevorzugt Salze der Alkali-Metalle (Na, K, Rb, Cs) sowie der Erdalkali-Metalle (Mg, Ca, Sr, Ba) als Speichermaterialien in Betracht, wobei die Salze vorzugsweise Oxide, Hydroxide oder Carbonate sind.

[0006] Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen ganz allgemein die generischen Begriffe "Alkalioxide", "Erdalkalioxide" bzw. "Seltenerd-Oxide" nicht nur die stöchiometrischen Oxide, sondern auch die entsprechenden Carbonate, Hydroxide, Suboxide, Mischoxide sowie beliebige Mischungen von mindestens zwei der vorgenannten Substanzen. Unter dem Begriff "NO_x-Speichermaterialien" sind entsprechend Alkalioxide und/oder Erdalkalioxide nach der gerade gegeben Definition zu verstehen.

[0007] Nachteilig für den kommerziellen Einsatz dieser Katalysatoren macht sich allerdings die starke Neigung der basischen NO_x-Speicher-Materialien zur Sulfatbildung bemerkbar. Deaktivierung und/oder Vergiftung von Katalysatoren macht sich insbesondere in der Langzeitanwendung negativ bemerkbar, d. h. beispielsweise bei Automotoren für einen Betrieb bis zu 160.000 km. Erste Alterungs- und Deaktivierungseffekte können, je nach Fahrweise, schon nach 5 bis 20 Betriebsstunden auftreten. Der Schwefelgehalt ist dabei selbst in schwefelarmen Kraftstoffen hoch genug, dass gerade im Langzeitzbetrieb aufgrund der hohen Affinität der basischen (Erd)Alkalioxide zu SO_2 und SO_3 (= SO_x) genügend Sulfate auf dem Katalysator abgelagert werden, um selbigen weitgehend zu deaktivieren. Prinzipiell kann eine Desulfatisierung bei Anfettung des Abgases und bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Im Falle von Alkali- und Erdalkalioxiden als NO_x-Speichermaterialien ist dies allerdings erst ab Temperaturen > 600°C und bei gleichzeitigem Vorliegen von Luftzahlen < 1 möglich. Solche Abgasbedingungen sind für Otto-Motoren im Mager-Betrieb, und insbesondere, wenn sie nicht zeitweise unter hoher Last gefahren werden, nur schwierig zu realisieren. Bei Diesel-Motoren treten solche Abgasbedingungen im realistischen Fahrbetrieb überhaupt nicht auf.

[0008] Eine konkrete Anleitung zum Herstellen eines solchen NO_x-Speicherkatalysators ist beispielsweise in US 6 004 521 zu finden. Der dort beschriebene Katalysator zur Abgasreinigung unter nicht-stöchiometrischen Bedin-

gungen besteht aus (i) einem hitzebeständigen Substrat, (ii) einer porösen Schicht, die auf dem Substrat aufgebracht ist, (iii) Platin oder Palladium als aktiver Komponente sowie (iv) einem NO_x -Speicher in einem wohl-definierten Molverhältnis zum Substrat. Dabei ist der NO_x -Speicher ausgewählt aus der Gruppe der Salze von: Ba, Sr, Ca (bevorzugt), La oder Y sowie Li, Na oder K. Ein weiteres wesentliches Kennzeichen des Katalysators nach US 6 004 521 ist die unmittelbare Nähe des Speichers zum Aktiv-Metall sowie die innige Dispersion beider Komponenten in der porösen Schicht. Da es sich bei den in dieser Druckschrift erwähnten Katalysatoren um NO_x -Speicherkatalysatoren handelt, sind die oben angegebenen Probleme bezüglich Deaktivierung durch Schwefel-Ablagerungen in besonderem Maße relevant.

[0009] Das Problem der Alterung von NO_x -Speicherkatalysatoren wird in EP A 0 982 066 behandelt, wobei dort allerdings weniger die Alterung/Deaktivierung durch Schwefelabslagerungen als vielmehr die mögliche Reaktion des Speichermaterials mit dem Träger behandelt wird. Als Lösung dieses Problems wird vorgeschlagen, dotiertes Ceroxid, Cer/Zirkon-Mischungen, Titanate, Stannate, Zirkonate, Seltenerd-Metall-Oxide oder Mischungen hiervon als Trägermaterialien einzusetzen.

[0010] Seltenerdoxide werden im Zusammenhang mit NO_x -Speicherkatalysatoren im konventionellen λ -geregelten Drei-Wege-Betrieb in verschiedener Art und Weise eingesetzt, und zwar entweder (i) wie in der EP 0 982 066 beschrieben, als Träger für die eigentlich aktiven basischen Speichermaterialien, (ii) als Sauerstoff-Speicher zum Unterstützen der Funktionalität des Katalysators unter annähernd stöchiometrischen Abgas-Bedingungen, (iii) zur thermischen Stabilisierung oxidischer Träger oder (iv) als NO_x -Speichermedium als solches. Gerade bezüglich Punkt (iv) wird das Lanthanoxid aufgrund seiner im Vergleich zu allen anderen Seltenerd-Oxiden hohen Basizität besonders bevorzugt.

[0011] So wird beispielsweise in der EP 0 645 173 ein NO_x -Speicherkatalysator beschrieben, bei dem Lanthanoxid zusammen mit einem Alkali- oder Erdalkalioxid eingesetzt wird. Der Zusatz von Alkali- oder Erdalkalioxiden ist notwendig, da die NO_x -Speicher-Effizienz des Lanthanoxids alleine unzureichend ist. Die Autoren bevorzugen eine Mischung aus Platin und Palladium als Aktiv-Metalle. Auf die Verwendung von Rhodium wird in dieser Patentschrift gänzlich verzichtet. Die in den Beispielen der Patentschrift EP 0 692 302 aufgeführten Katalysatoren sehen entsprechend der EP 0 645 173 nur die Verwendung von Lanthanoxid mit mindestens einem weiteren Alkali- oder Erdalkalioxid vor. Die Erfinder schlagen ein massenbezogenes Platin/Rhodium-Verhältnis von 5 : 1, bevorzugt von 10 : 1 oder höher vor.

[0012] Ein zu den NO_x -Speicherkatalysatoren alternativer Ansatz ist in T. Nakatsuji et al., Appl. Catalysis B 21 (1999) 121–132 oder in T. Nakatsuji und V. Komppa, Appl. Catalysis B 30 (2001) 209–223 dargestellt. Die in diesen Arbeiten beschriebenen Katalysatoren bestehen im wesentlichen aus Rhodium, Iridium oder Platin auf einem porösen Träger und werden einem "zweiphasigen NO_x -Reduktions-Zyklus" unterzogen, d. h. einer Phase des Mager-Betriebes und anschließend einer genau definierten, aber mindestens zehnmal kürzeren Phase des Fett-Betriebes. Es wurde gefunden, dass insbesondere der Rh-Katalysator, unter den spezifizierten Fett-Mager-Bedingungen nach einem vollständig anderen Mechanismus arbeitet als die oben besprochenen NO_x -Speicherkatalysatoren. Der neuartige Mechanismus besteht wahrscheinlich darin, dass (i) Stickoxide bereits in der Mager-Phase über reduziertem Rh in Stickstoff und Sauerstoff gespalten werden, sowie anschließend (ii) das so oxidierte Rh in einer kurzen Fett-Phase wieder reduziert wird.

[0013] Da in diesem Verfahren keine stark basischen Oxide wie insbesondere (Erd)Alkalioxide eingesetzt werden, wird das bei NO_x -Speicher-Katalysatoren auftretende Problem des Deaktivierens des Aktiv-Metalls durch das Bilden nicht mehr zerstörbarer Sulfate umgangen. Als Nachteil des Katalysators nach Nakatsuji muss allerdings die ausschließliche Verwendung von Rh als katalytisch aktive Komponente angesehen werden. Es ist also für die praktische Anwendung wichtig, einen gegenüber den Nakatsuji-Katalysatoren bezüglich seiner Effizienz verbesserten Katalysator bereitzustellen, insbesondere einen, der nicht auf der alleinigen Präsenz von Rhodium und/oder anderer Platin-Metalle zur Reduktion des beim Zerfall von Stickoxiden in der Mager-Phase auftretenden Sauerstoffs beruht.

[0014] Die oben genannten Katalysatoren nach dem Stand der Technik, die zur Aufarbeitung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren eingesetzt werden, d. h. insbesondere zum simultanen Reduzieren von Stickoxiden zu Stickstoff, Oxidieren von Kohlenwasserstoffen zu Wasser und Kohlendioxid, sowie zum Oxidieren von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, sind durch jeweils mindestens einen der folgenden Nachteile charakterisiert: (i) sie können nicht für Motoren im Mager-Betrieb eingesetzt werden, insbesondere nicht für Motoren, die kontinuierlich, d. h. fast ausschließlich im Mager-Betrieb arbeiten, (ii) sie zeigen Deaktivierung im Dauerbetrieb durch das Bilden von sulfatischen Ablagerungen, die nicht ohne weiteres im normalen Fahrbetrieb zerstört werden können, sowie (iii) die Effizienz für die Abgas-Reinigung bei hohem Durchsatz ist durch die alleinige Verwendung eines Aktiv-Metalls zu gering für kommerzielle Anwendungen.

[0015] Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht deshalb darin, einen neuen Drei-Wege-Katalysator bereitzustellen, der in einem Verfahren zur Abgasreinigung von internen Verbrennungsmotoren, die mindestens teilweise im Mager-Betrieb betrieben werden, eingesetzt werden kann. Dabei soll sichergestellt werden, dass insbesondere die bei NO_x -Speicherkatalysatoren des Standes der Technik im Zuge der Alterung auftretende, nicht ohne weiteres im realistischen Fahrbetrieb reversibel zu beseitigende, Vergiftung/Beladung mit Sulfaten minimiert wird, sowie dass die Effizienz der im Stand der Technik beschriebenen, auf Rhodium als Aktiv-Metall beruhenden, in einem Fett-Mager-Zyklus betriebenen, NO_x -Zerfalls katalysatoren signifikant erhöht wird.

[0016] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch das Bereitstellen eines neuen Katalysators, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er als Aktiv-Metall Rhodium alleine oder in mindestens einem Massenverhältnis von 1 : 4,5 relativ zur Summe weiterer Aktiv-Metalle aus der Platin-Gruppe aufweist, sowie weiterhin mindestens ein Seltenerd-Oxid als Promotor für das Aktiv-Metall. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird dieser neue Katalysator im Fett-Mager-Zyklus betrieben.

[0017] Im Folgenden sollen wesentliche Begriffe, die für das Verständnis und die Interpretation der vorliegenden Erfindung von Bedeutung sind, definiert werden.

[0018] Verbrennungsmotoren sind thermische Energiewandler, die chemische Energie, gespeichert in Kraftstoffen, durch Verbrennung in Wärme und schlussendlich in mechanische Energie umwandeln. Für Motoren mit interner Verbrennung ist die in einem gasdichten und veränderlichen Arbeitsraum (z. B. einem Kolben) eingeschlossene Luft das im Sinne einer Wärmekraftmaschine definierte Arbeitsmedium und zugleich Träger des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes. Die Verbrennung erfolgt zyklisch, wobei sowohl der Kraftstoff als auch der (Luft)Sauerstoff vor jedem Zyklus

neu beladen wird. Je nach Führung des 'Zyklus', z. B. beschrieben durch ein Carnotsches pV-Arbeitsdiagramm, kann thermodynamisch exakt zwischen Otto-Motor und Diesel-Motor unterschieden werden. Eine praktische Arbeitsdefinition dieser Motor-Typen wird unten gegeben.

[0019] Als ein wesentliches Kriterium zur Klassifizierung sowohl von Motor-Typen als auch von Katalysatoren dient das Verhältnis von Benzin zu Luft, ausgedrückt durch die "Luftzahl" λ . Dabei entspricht ein Wert von $\lambda = 1,0$ genau dem stöchiometrischen Verhältnis von Benzin zu trockener Luft, d. h. es befindet sich gerade genug Luft im Verbrennungsraum, so dass alles Benzin stöchiometrisch zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen kann. In der technischen Fachliteratur werden Gemische mit $\lambda > 1$ als "mager" bezeichnet (Sauerstoff-Überschuss) und solche mit $\lambda < 1$ als "fett" (Sauerstoff-Unterschuss). Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen Gemische mit $\lambda > 1,2$ als "mager" bezeichnet und solche mit $\lambda < 1,0$ als "fett" bezeichnet werden, um eine klare Abgrenzung vom stöchiometrischen Bereich zu erhalten. Entsprechend werden die so definierten fetten und/oder mageren Gemische auch als nicht-stöchiometrische Gemische im Sinne der Erfindung bezeichnet.

[0020] Konventionelle Otto-Motoren sind durch die Bildung eines homogenen Benzin-Luft-Gemisches außerhalb des Arbeitsraumes, d. h. des Kolbenraumes, in welchem die Verbrennung stattfindet, sowie durch gesteuerte Fremdzündung gekennzeichnet. Otto-Motoren benötigen leicht siedende und zündunwillige Kraftstoffe (die Zündgrenzen eines Otto-Motors liegen typischerweise zwischen $\lambda = 0,6$ und $\lambda = 1,4$). Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist es bezüglich der Abgas-Katalyse von besonderer Bedeutung, dass konventionelle Otto-Motoren, die über einen per λ -Sonde geregelten Drei-Wege-Katalysator verfügen, überwiegend bei einem λ -Wert von ungefähr Eins betrieben werden (= stöchiometrischer Betrieb).

[0021] Unter "Mager-Motoren" werden solche Otto-Motoren verstanden, die überwiegend unter Sauerstoff-Überschuss betrieben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden Mager-Motoren ganz konkret über ihren λ -Wert definiert, d. h. Mager-Motoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Motoren, die auch außerhalb von Schub-Abschaltungen, zumindest teilweise im Mager-Zustand, d. h. bei einem λ -Wert von 1,2 oder größer betrieben werden. Daneben können bei Mager-Motoren natürlich auch Fett-Betriebszustände auftreten: Ein kurzzeitiges Anfetten des Motors und damit auch der Abgase kann mit Hilfe moderner Einspritz-Systeme durch die Motor-Elektronik initiiert werden oder auch im natürlichen Fahrbetrieb auftreten (z. B. bei Last-Erhöhungen, bei voller Last oder beim Start). Eine alternierende Betriebsweise von Fett- und Mager-Zyklen wird als "Fett-Mager-Betrieb" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet.

[0022] Insbesondere werden unter Mager-Motoren im Sinne der Erfindung ganz allgemein die folgenden Ausführungsformen verstanden:

- alle Otto-Motoren mit Direkteinspritzung (BDE-Motoren) und mit Betriebszuständen von $\lambda > 1$, sowie alle Otto-Motoren mit externer Gemisch-Aufbereitung. In diese Klasse fallen unter anderem Schichtlade-Motoren, d. h. Motoren, die in der Nähe der Zündkerze ein zündwilliges Gemisch, ansonsten aber ein insgesamt mageres Gemisch aufweisen sowie Otto-Motoren mit un oder schwach gedrosseltem Teillastbetrieb und/oder höherer Verdichtung in Verbindung mit direkter Einspritzung. Hierunter fallen beispielsweise Motoren nach dem Mitsubishi-Versfahren (GDI = gasoline direct injection; common rail Einspritzung), der von VW entwickelte FSI (= fuel stratified injection)-Motor oder der von Renault konzipierte IDE (= injection directe essence)-Motor;
- alle Diesel-Motoren (siehe unten);
- Vielstoff-Motoren, d. h. Motoren, die zündwillige und/oder zündunwillige Kraftstoffe, Kraftstoff-Gemische wie Alkohole, Bio-Alkohole, Pflanzenöle, Kerosin, Benzin sowie beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der vorstehende genannten Substanzen verbrennen.

[0023] Diesel-Motoren sind durch innere Gemisch-Bildung, ein heterogenes Kraftstoff-Luft-Gemisch sowie durch Selbstzündung gekennzeichnet. Entsprechend verlangen Diesel-Motoren zündwillige Kraftstoffe. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist von besonderer Bedeutung, dass Dieselabgase ähnliche Charakteristika aufweisen wie die Abgase von Mager-Motoren, d. h. kontinuierlich mager, also sauerstoffreich sind. Folglich sind an die Katalysatoren zur NO_x -Reduktion in Verbindung mit Diesel-Motoren hinsichtlich der Stickoxid-Beseitigung ähnliche Ansprüche zu stellen wie an Katalysatoren, die für Otto-Motoren im Mager-Betrieb eingesetzt werden. Ein wesentlicher Unterschied von DieselpkW-Motoren im Vergleich Otto-pkW-Motoren liegt allerdings in den generell niedrigeren Abgas-Temperaturen von Diesel-pkW-Motoren (100°C bis 350°C) im Vergleich zu Otto-pkW-Motoren (250°C bis 650°C), die im Rahmen der gesetzlich vorgeschriebenen Fahrzyklen auftreten. Eine niedrigere Abgas-Temperatur macht den Einsatz von nicht oder nur wenig mit Sulfaten verunreinigten Katalysatoren besonders attraktiv, da die Desulfatisierung, wie oben erwähnt, erst bei Abgas-Temperaturen oberhalb von etwa 600°C effektiv möglich ist. Alles in der vorliegenden Erfindung bezüglich Katalysatoren für Mager-Motoren gesagte gilt also entsprechend auch für Katalysatoren, die für Diesel-Motoren eingesetzt werden.

[0024] In Abhängigkeit von der Gemischbildung und dem Kennfeld Last-Drehzahlen ergibt sich, dass für unterschiedliche Motoren spezifisch angepasste Katalysatoren zur Abgasbehandlung notwendig werden. So benötigt z. B. ein Katalysator für einen konventionellen Otto-Motor, dessen Benzin-Luft-Gemisch mit Hilfe von Einspritzung und Drosselklappe kontinuierlich auf $\lambda \approx 1$ eingestellt und dessen Luftzahl optional mit Hilfe einer λ -Sonde kontrolliert wird, ganz andere Funktionalitäten zur Reduktion von NO_x , als beispielsweise ein Katalysator für einen Mager-Motor, welcher bei $\lambda > 1,2$ betrieben wird, d. h. im normalen Fahrbetrieb einen Sauerstoff-Überschuss aufweist. Es ist offensichtlich, dass bei Sauerstoff-Überschuss eine katalytische Reduktion von NO_x an einem Aktivmetall erschwert ist.

[0025] Der Begriff "Drei-Wege-Katalysator", wie er im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich ganz allgemein auf Katalysatoren, die im Abgas von Verbrennungsmotoren drei wesentliche Schadstoffe entfernen, nämlich Stickoxide (NO_x) durch Reduktion zu Stickstoff, Kohlenmonoxid durch Oxidation zu Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe durch Oxidation zu, im Idealfall, Wasser und Kohlendioxid. Beim Einsatz eines Katalysators in Dieselmotoren kann zu den drei genannten Aufgaben noch eine vierte treten, nämlich das Entfernen von Ruß durch Oxida-

tion.

[0026] Konventionelle Drei-Wege-Katalysatoren für Otto-Motoren nach dem Stand der Technik werden im stöchiometrischen Betrieb eingesetzt, d. h. bei λ -Werten, die sich in einem engen Bereich um 1,0 bewegen. Der λ -Wert wird dabei durch Regelung des Benzin-Luft-Gemisches im Verbrennungsraum mit Hilfe von Einspritzer und Drosselklappe eingestellt. Im nicht-stöchiometrischen Betrieb, also im nicht-konventionellen Betrieb, sind λ -Werte möglich, die deutlich von 1,0 abweichen, beispielsweise $\lambda > 1,2$ oder $\lambda > 2,0$ aber auch $\lambda < 0,9$. Der diskontinuierliche Betrieb eines Motors, d. h. der Wechselbetrieb zwischen magerer und fetter Betriebsweise des Motors wird als Fett-Mager-Betrieb bezeichnet.

5

[0027] Eine besondere Ausführungsform eines Drei-Wege-Katalysators, der auch im nicht-stöchiometrischen Betrieb, und dabei insbesondere beim Auftreten magerer Betriebszustände, gefahren werden kann, ist der NO_x -Speicherkatalysator. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem NO_x -Speicherkatalysator ein Drei-Wege-Katalysator zu verstehen, der im Fett-Mager Betrieb arbeiten kann und dessen stoffliche Zusammensetzung bedingt, dass die Stickoxide NO_x im Magerbetrieb in einem Speichermedium, typischerweise einem basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetalloxid, gespeichert werden und die eigentliche Zersetzung der eingespeicherten Stickoxide in Stickstoff und Sauerstoff erst in einer Anfettingsphase unter reduzierenden Abgasbedingungen erfolgt.

10

[0028] Demgegenüber wird im Sinne der vorliegenden Erfindung unter einem NO_x -Zersetzungskatalysator ein Drei-Wege-Katalysator verstanden, der gleichfalls im Fett-Mager Betrieb arbeiten kann und dessen stoffliche Zusammensetzung bedingt, dass die Stickoxide NO_x im Magerbetrieb am Katalysator in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden. Zusätzlich ist der Zersetzungskatalysator aktiv für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser.

15

[0029] Als Unterscheidungskriterium im Sinne der vorliegenden Erfindung zwischen einem NO_x -Speicher-Katalysator und dem erfindungsgemäßen Katalysator, den man formal als NO_x -Zersetzungskatalysator bezeichnen kann, kann der Rh-Gehalt im Aktiv-Metall herangezogen werden. Es ist bekannt, dass Rh – im Gegensatz zu Pt – als Aktiv-Metall aus den Stickoxiden nur wenig in basischen Oxiden speicherbares NO_2 bildet. Dementsprechend führt bei NO_x -Speicherkatalysatoren ein Ersatz von Pt durch Rh (also ein Erhöhen des Rh-Gehaltes) zu einer verringerten katalytischen Aktivität im Mager-Betrieb und damit zu einer weniger effizienten NO_x -Entfernung. Dies bedeutet, dass für NO_x -Speicherkatalysatoren nur wenig oder kein Rh eingesetzt wird und dass die Verwendung von signifikanten oder gar überwiegenden Anteilen an Rh vom Fachmann als für die Lösung der Aufgabe der Verbesserung der NO_x -Konvertierung als schädlich erachtet wird. Rh wird als Zusatz auch in konventionellen Drei-Wege-Katalysatoren eingesetzt. Dort wird allerdings die Fähigkeit von Rh, wie von allen Metallen der Platin-Gruppe, ausgenutzt, NO_x , CO und Kohlenwasserstoffe während stöchiometrischer und/oder fetter Betriebsphasen, direkt umzusetzen.

20

[0030] Demgegenüber ist Rh in Abgrenzung zu den anderen Platin-Metallen besonders geeignet, NO_x direkt im Mager-Betrieb zu Stickstoff und Sauerstoff zu zersetzen. Dies bedeutet, dass in der Abwesenheit von basischen (Erd)Alkalimetall-Oxiden als Speichermedien für NO_x ein Ersatz von Pt durch Rh (d. h. ein Erhöhen des Rh-Gehaltes) zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führt und damit zu einer effizienteren NO_x -Entfernung (unter der Maßgabe, dass während des Betriebes zumindest kurzzeitig eine Reduktion des Rh induziert wird, z. B. durch Anfetten). Dementsprechend wird in NO_x -Zerfalls-katalysatoren bevorzugt Rh eingesetzt. Die besondere Wirkungsweise von Rh im Vergleich zu Pt zeigt sich insbesondere im Zusammenhang mit der überraschenden Entdeckung, dass eine deutliche Steigerung der Aktivität bezüglich Stickoxid-Konvertierung auf der Rh beruhenden Zerfalls-katalysatoren (siehe Nakatsuij-Katalysatoren wie im Stand der Technik beschrieben) dadurch erreicht werden kann, dass Seltenerd-Oxide als Promotoren zum Aktivmetall/zu den Aktivmetallen gegeben werden.

25

[0031] Als Beleg für die überraschende Entdeckung, dass Rh im erfindungsgemäßen Katalysator Stickoxide im Mager-Betrieb nach einem anderen Mechanismus umsetzt als die auf Pt basierenden Speicher-Katalysatoren, dienen die folgenden Daten: Wie in den Ausführungsbeispielen gezeigt wird, findet man für die erfindungsgemäßen Rh-reichen Zersetzungskatalysatoren, dass sie bei Temperaturen oberhalb von 360°C doppelt soviel Stickoxide konvertieren, d. h. doppelt so effektiv sind, wie die ansonsten identischen Pt-reichen Katalysatoren.

30

[0032] Das in der vorliegenden Erfindung beschriebene Verfahren sowie der erfindungsgemäße Katalysator sind für den praxisgerechten Langzeit-Einsatz zur Abgas-Aufbereitung in Kraftfahrzeugen konzipiert. Entsprechend werden im Sinne der vorliegenden Erfindung unter einem "normalen Fahrbetrieb" alle Abgas-Zusammensetzungen und Temperaturen verstanden, die für die Betriebspunkte eines Motors während des NEDC (new European driving cycle) typisch sind. Insbesondere sind der Start des Motors, das Warmlaufen sowie der Betrieb unter extremen Lasten nicht als normaler Fahrbetrieb anzusehen.

35

[0033] Der erfindungsgemäße Katalysator umfasst mindestens die folgenden Bestandteile:

40

- (i) mindestens ein poröses Trägermaterial;
- (ii) Rhodium als Aktiv-Metall alleine oder mit mindestens einem weiteren Aktiv-Metall, wobei das Massenverhältnis, bezogen auf die Elemente, von Rhodium zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle im Katalysator mindestens 1 : 4,5 beträgt;
- (iii) als Doticrung zum Aktiv-Metall mindestens ein Seltenerd-Oxid, welches als Promotor fungiert.

45

[0034] Als poröses Trägermaterial kann im Prinzip jedes Material eingesetzt werden, welches porös ist und den im Betrieb des Katalysators maximal auftretenden Temperaturen über die für das Entfernen von Schadstoffen aus Kraftfahrzeug-Abgasen normale Betriebsdauer standhält. Hierbei sind insbesondere die refraktorischen, d. h. nicht zersetzbaren Oxide, sowie zugehörige Mischoxide und/oder Oxidmischungen von Bedeutung. Im Sinne der Erfindung werden bevorzugt solche porösen Trägermaterialien eingesetzt, die sich für konventionelle Drei-Wege-Katalysatoren und/oder Speicher-Katalysatoren bewährt haben. Besonders bevorzugt sind dabei Silikate, insbesondere Alumosilikate, und dabei wieder insbesondere Zeolithe sowie Titan-Oxide, Aluminium-Oxide, Silizium-Oxide, Zirkonium-Oxide oder Gemische aus mindestens zwei der vorgenannten Substanzen.

50

[0035] Als Aktiv-Metall kann im Prinzip jedes Metall eingesetzt werden, welches im reduzierten Zustand das Zerset-

65

zen von Stickoxiden zu Stickstoff und Sauerstoff katalysieren kann, d. h. die Metalle der Nebengruppen und dabei insbesondere die Metalle Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, V, Nb oder Ta. Die Metalle der Platin-Gruppe, also Ru, Rh, Pd, Re, Os und Ir, sind dabei weiter bevorzugt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die alleinige Verwendung von Rhodium oder die Verwendung von Rhodium mit mindestens einem weiteren Aktivmetall aus der Platin-Gruppe besonders bevorzugt.

[0036] Bezuglich des Massen-Verhältnisses von Rh zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle, bezogen auf die Elemente, gilt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass im Prinzip jeder Wert denkbar ist, der dazu führt, dass der erfindungsgemäße Katalysator im Fett-Mager-Betrieb eine verbesserte Aktivität als die Katalysatoren nach dem Stand der Technik aufweist. Dabei gilt, dass die katalytische Aktivität umso größer ist, je höher der Rh-Gehalt ist. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass Rh im Moment etwa dreimal teurer ist als Platin und sich somit für praktische Anwendungen ein wirtschaftlich optimales Verhältnis von Rh zu Pt ergibt, welches nicht alleine die Aktivität von Rh berücksichtigt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein molares Verhältnis von Rh zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle von mindestens 1 : 1 bevorzugt. Ein Verhältnis von mindestens 1 : 2 ist weiter bevorzugt und ein Verhältnis von mindestens 1 : 4 ist weiter bevorzugt, wobei ein Verhältnis von mindestens 1 : 4,5 besonders bevorzugt ist.

[0037] Das im konkreten Fall zu wählende Verhältnis hängt auch vom Temperaturbereich (Temperatur der Abgase) ab, in welchem der Katalysator die höchste Aktivität bezüglich der Reduktion von NO_x aufweist. Insbesondere kann durch Zudotieren von Pt zu Rh die Niedertemperatur-Aktivität des Katalysators gesteigert werden, meist allerdings auf Kosten der Hochtemperatur-Aktivität. Somit lässt sich der Katalysator durch Variieren des Rh zu Pt Gehaltes an die speziellen Abgas-Bedingungen des jeweiligen Motors anpassen. Beispielsweise wäre ein Pt-reicherer erfindungsgemäßer Katalysator für die Nachbehandlung von PKW Diesel-Abgasen vorteilhaft (niedrigere Abgas-Temperaturcn), wohingegen ein Pt-ärmerer Katalysator für den Einsatz in BDE-Motoren vorteilhaft ist. Wie in der Ausführungsbeispielen gezeigt wird, wurde zudem gefunden, dass das Dotieren von Rh mit geringen Mengen an Pt zu einer Aktivitätssteigerung über den gesamten Temperaturbereich führen kann.

[0038] Bezuglich des Gewichts-Verhältnisses von Aktiv-Metall, d. h. Summe von Rh und allen weiteren eventuell verwendeten Aktiv-Metallen, zum Trägermaterial gilt, dass ein Anteil von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% an Aktiv-Metall bezogen auf das Gesamt-Gewicht Aktiv-Metall und Trägermaterial bevorzugt ist, wobei ein Gewichts-Anteil von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% besonders bevorzugt ist. Bezuglich des Anteils an eingesetzten Rhodium alleine relativ zum porösen Trägermaterial, auf welchem es fixiert ist, ist ein Wert zwischen 0,01 Gew.-% und 5 Gew.-% bevorzugt, wobei ein Wert in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

[0039] Im Sinne der vorliegenden Erfindung muss das oben beschriebene Aktiv-Metall mit mindestens einem Seltenerd-Oxid dotiert sein, da im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschenderweise gefunden worden ist, dass sich durch das Zudotieren von mindestens einem Seltenerd-Oxid die Aktivität des Rh-reichen Katalysators, der ohne die Verwendung basischer Oxide, insbesondere ohne (Erd)alkalioxide auskommt erhöhen lässt. Dabei bedingt die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Katalysators mit hoher Wahrscheinlichkeit, dass dieser nicht als Speicherkatalysator, sondern als Zersetzungskatalysator bezüglich der Stickoxide wirkt. Somit wird im erfindungsgemäßen Katalysator die für Speicherkatalysatoren typische Sulfatbildung unterbunden oder aber zumindest minimiert.

[0040] Das mindestens eine Seltenerd-Oxid wird ausgewählt aus der folgenden Gruppe umfassend La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxide, sowie Gemische von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide. Da basische Oxide die unerwünschte Sulfatbildung befördern, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere solche Seltenerd-Oxide bevorzugt, die eine geringe Basizität aufweisen. Dabei wird die Basizität schlichtweg über die Ordnungszahl des Seltenerdmetalls definiert, d. h. je weiter rechts das Seltenerd-Element im Periodensystem der Elemente steht, umso weniger basisch ist es.

[0041] In diesem Zusammenhang wird auf die in A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter, 91.-100. Auflage (1985) S. 1058 dargestellten Ergebnisse verwiesen, und zwar insbesondere darauf, dass die Basizität von Lanthan-Oxiden in etwa der Basizität von Calcium-Oxiden entspricht, wohingegen die Basizität von höheren Seltenerd-Oxiden, wie beispielsweise Lu-Oxiden der Basizität von Al_2O_3 entspricht. Dieser Sachverhalt stützt den Anspruch der vorliegenden Erfindung, dass die Zugabe eines Seltenerd-Oxides zu Rh zu einem besonders effektiven NO_x -Zersetzungskatalysator führt. Während Speicherkatalysatoren umso effektiver sind, je basischer sie sind (Al_2O_3 beispielsweise, welches ja für viele Katalysatoren als Träger-Material eingesetzt wird, zeigt aufgrund seiner geringen Basizität nur geringe Speicher-Aktivität wohingegen die stärker basischen Calcium- und insbesondere Barium-Oxide die effektivsten Speicher sind), wird für die Effektivität der erfindungsgemäßen Zersetzungskatalysatoren kein solcher Trend gefunden. Es ist vielmehr sogar so, dass die besonders gering basischen Seltenerd-Oxide des Nd bei der Auswahl eines geeigneten Trägeroxides effektiver sein können als jene des stärker basischen La oder Ce (siehe beispielsweise die in den Ausführungsbeispielen näher beschriebene Fig. 4).

[0042] Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden deshalb die weniger basischen Seltenerdmetall-Oxide ab dem Pr bevorzugt, d. h. Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxide, sowie Gemische von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide, wobei Praseodym-, Samarium-, Europium-, Gadolinium-, Terbium, Dysprosium-, Holmium-, Erbium-, Thulium-, oder Ytterbium-Oxide oder Mischoxide oder Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Seltenerd-Oxide als Promotoren besonders bevorzugt sind.

[0043] Bezuglich des Gewichts-Verhältnisses von Seltenerd-Oxid zu Trägermaterial gilt, dass im Prinzip jeder Wert im Bereich von 0,1 Gew.-% bis zu 98 Gew.-% möglich ist, wobei ein Anteil an Seltenerd-Oxiden, relativ zur Gesamtmenge an Trägermaterialien, im Bereich von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% bevorzugt ist.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform befinden sich mindestens 30 Gew.-% der gesamten im Katalysator befindlichen Seltenerd-Oxide im Kontakt mit dem mindestens einen Aktiv-Metall, wobei der Kontakt über eine gemeinsame Grenzfläche zwischen Seltenerd-Oxid und Aktiv-Metall oder über eine dem Seltenerd-Oxid und dem Aktiv-Metall gemeinsame, dritte Grenzfläche oder durch beides hergestellt sein kann.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Seltenerd-Oxid schließlich mit mindestens einem weiteren Oxid ausgewählt aus der Gruppe Zirkonium-Oxid, Titan-Oxid, Hafnium-Oxid dotiert.

[0046] Neben den oben beschriebenen, notwendigen Komponenten des erfindungsgemäßen Katalysators können bei der Katalysator-Herstellung oder zu dessen Nachbearbeitung alle denkbaren Hilfs- und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden, so z. B. Ce/Zr Mischoxide als Additive zum Träger-Material, Bindemittel, Füllstoffe, Kohlenwasserstoff-Adsorber oder andere adsorbierende Materialien, Dotierungen zum Erhöhen der Temperaturbeständigkeit sowie Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen.

5

[0047] Die Wirksamkeit der Katalysatoren hängt insbesondere auch von der makroskopischen Ausgestaltung und der Morphologie des Katalysators ab. Für die Ausgestaltung des Katalysators werden alle Ausführungsformen bevorzugt, die sich in der Katalysator-Forschung ganz allgemein bereits bewährt haben, d. h. insbesondere "washcoat"- und/oder "honeycomb"-Technologien.

10

[0048] Die letztgenannten Technologien beruhen darauf, dass der überwiegende Anteil des Träger-Materials in wässriger Suspension auf Partikelgrößen von wenigen Mikro-Metern gemahlen und dann auf einen keramischen oder metallischen Formkörper aufgebracht wird. Grundsätzlich können weitere Komponenten in wasserlöslicher oder -unlöslicher Form vor oder nach der Beschichtung in den Washcoat eingebracht werden. Nach Aufbringen aller Betsandteile des Katalysators auf den Formkörper wird dieser in der Regel getrocknet und bei erhöhten Temperaturen in kalziniert.

15

[0049] Besonders bevorzugt sind Anordnungen des Träger-Materials mit hoher BET-Oberfläche. Bezüglich der Porenstruktur sind insbesondere zu Kanälen durchgeformte Makroporen, die mit Meso- und/oder Mikroporen koexistieren, bevorzugt. Dabei beinhalten die Meso- und/oder die Mikroporen das eigentlich katalytisch aktive Material, hier das Aktiv-Metall zusammen mit dem Promotor. Weiterhin ist es besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass (i) Aktiv-Metall und Promotor in unmittelbarer topographischer Nähe gemeinsam vorliegen, sowie dass (ii) Aktiv-Metall und Promotor als Einheit möglichst homogen im porösen Trägermaterial verteilt sind. Prinzipiell sind bezüglich der relativen Anordnung von Rh zum fakultativen mindestens einen weiteren Aktiv-Metall drei Konfigurationen denkbar: (i) es liegen mindestens zwei Typen von Träger-Partikeln vor, so beispielsweise Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid, und Rh sowie das mindestens eine weitere Aktiv-Metall sind auf mindestens einem der mindestens zwei Träger-Partikel abgeschieden aber nicht auf mindestens einem anderen der mindestens zwei Träger-Partikel, (ii) Rh sowie das mindestens eine weitere Aktiv-Metall sind gemeinsam auf mindestens einem der mindestens zwei verschiedenen Träger-Materialien abgeschieden sind, wohingegen das mindestens eine andere der mindestens zwei Träger-Partikel mit entweder Rh oder dem mindestens einen weiteren Aktiv-Metall beaufschlagt ist, sowie (iii) Rh und das mindestens eine weitere Aktiv-Metall auf jeweils verschiedenen Träger-Partikeln aufgebracht ist.

20

[0050] Für viele Anwendungen wird es sich anbieten, einen Teil des mindestens einen weiteren Aktiv-Metalls auf einem gemeinsamen Trägeroxid mit dem Rh zu fixieren und einen anderen Teil des weiteren Aktiv-Metalls separat vom Rh auf einem anderen oder auch demselben Trägeroxid abzuscheiden, da sich auf diese Weise das NO_x-Temperaturfenster des Katalysators gezielt einstellen lässt.

30

[0051] Zur homogenen Verteilung der katalytisch aktiven Substanzen, d. h. insbesondere zur homogenen Verteilung von Aktiv-Metallen und Seltenerd-Oxiden kann im Prinzip jedes Verfahren eingesetzt werden, welches dem Fachmann zur Herstellung von Katalysatoren, insbesondere von Tränk- und Schalenkatalysatoren, bekannt ist. Dabei sind beispielsweise zu nennen und auch teilweise in den Ausführungsbeispielen beschrieben: Tränken der Trägermaterialien mit Metall-Salz-Lösungen, Adsorption von Metall-Salzen aus Gasen oder Flüssigkeiten auf den Trägermaterialien, Aufbringen durch Ausfällen aus Lösungen, Ausbilden von Schichten und/oder Doppelschichten, Einbringen von Kolloiden, Gelen, Nanopartikeln, Aufsprühen oder das Abscheiden aus Lösungen.

35

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung/Entgiftung der Abgase eines Mager-Motors nach dem Prinzip eines oben definierten Drei-Wege-Katalysators besteht darin, dass der oben beschriebene erfindungsgemäße Katalysator, in einem Fett-Mager-Zyklus gefahren wird. Dabei werden die Zeitfenster des besagten Fett-Mager-Zyklus' so gewählt, dass die Stickoxide am Katalysator schon während der Mager-Phase am reduzierten Aktiv-Metall zersetzt werden und das Aktiv-Metall selbst unter Mager-Bedingungen, d. h. bei Sauerstoff-Überschuss, durch innige Vermischung mit einem Promotor in einem (teil)reduzierten Zustand verbleibt.

40

[0053] Das besagte Zeitfenster ist durch zwei Parameter gegeben, nämlich die Dauer der Mager-Phase und das Verhältnis von Mager-Phase zu Fett-Phase. Generell ist jede Wahl der Parameter zulässig, die zu einer ausreichenden integralen Stickoxid-Konvertierung führt. Die Dauer der Mager-Phase richtet sich weitgehend nach den Konzentrationen des Sauerstoffs und der Stickoxide im Abgas sowie nach Gesamt-Volumenstrom des Abgases und der Temperatur am Katalysator. Die Dauer der Fett-Phase wird durch die Faktoren Luftzahl λ , die Konzentrationen von H₂, CO im Abgas und den Gesamt-Volumenstrom bestimmt. Für das Verhältnis Mager-Phase zu Fett-Phase ist ein Wert größer als 5 : 1 bevorzugt, wobei ein Wert größer als 10 : 1 weiter bevorzugt und ein Wert größer als 15 : 1 besonders bevorzugt ist. Dabei ist für die Dauer der Mager-Phase jede beliebige Dauer denkbar, wobei für praktische Anwendungen im normalen Fahrbetrieb ein Zeitfenster von 5 bis 240 Sekunden, jeweils einschließlich, bevorzugt ist und ein Zeitfenster von 10 bis 120 Sekunden Dauer besonders bevorzugt ist.

45

[0054] In diesem Zusammenhang sollte noch bemerkt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren, wie jedes Verfahren zur geregelten Katalyse von Abgasen, nicht nur von Sensoren und Steuercodes geregelt wird oder geregelt werden kann, sondern auch durch die Fahrweise beeinflusst wird. So tritt beispielsweise "natürliches" Ansetzen auf, wenn der Motor hoch und/oder abrupt beschleunigt wird bzw. bei hohen Lasten betrieben wird. In solchen Betriebszuständen kann der Fahrbetrieb z. B. temporär auf nicht-mageren Betrieb mit $\lambda = 1$ oder $\lambda < 1$ umgeschaltet werden, oder es ist möglich, dass die Fett-Phase für einen kurzen Zeitraum länger dauert als es im normalen, geregelten Betrieb vorgesehen ist, oder dass die Fett-Phase betriebsbedingt vorgezogen wird.

50

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein NO_x-Sensor eingesetzt und eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert, wenn ein vorbestimmter NO_x-Grenzwert erreicht wird.

55

[0056] Bezüglich des Einsatzes des erfindungsgemäßen Katalysators ist zu bemerken, dass der Einbau in motornaher Position oder der Einbau in Unterboden-Position bevorzugt ist. Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch in Kombination mit mindestens einem weiteren Katalysator oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe betrieben werden: konventionelle Start- bzw. light-off Katalysatoren, HC-Denox-Katalysatoren, NO_x-Speicherkatalysatoren, Ruß bzw.

60

65

DE 102 09 529 A 1

Partikel-Filter. Dabei kann z. B. der Ruß-Partikelfilter mit dem erfundungsgemäßen Katalysator beschichtet sein. Die Kombination des erfundungsgemäßen Katalysators mit den oben genannten Katalysatoren ist (i) durch eine sequentielle Anordnung der verschiedenen Katalysatoren, (ii) durch die physikalische Mischung der verschiedenen Katalysatoren und Aufbringung auf einen gemeinsamen Formkörper oder (iii) durch Aufbringung der verschiedenen Katalysatoren in Form von Schichten auf einen gemeinsamen Formkörper denkbar, sowie natürlich in jeder beliebigen Kombination hier-von.

[0057] Ein bevorzugter Operationsmodus ist auch dadurch definiert, dass der Fett-Mager-Betrieb mit einem NO_x -Sensor, der vorzugsweise hinter dem letzten Abgas-Katalysator angebracht ist, geregelt wird, wobei beim Überschreiten eines einstellbaren NO_x -Schwellenwertes eine Anfettung induziert wird.

10 [0058] Im Folgenden soll in Ausführungsbeispielen die Herstellung von beispielhaften erfundungsgemäßen Katalysatoren illustriert werden, sowie deren gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften dargestellt werden. Die Tatsache, dass dies an konkreten Beispielen unter der Angabe konkreter Zahlenwerte geschieht, soll in keinem Fall als Beschränkung der in der Beschreibung und den Ansprüchen gemachten allgemeinen Angaben verstanden werden.

15

Beispiel 1

Herstellen eines Pt-Ba NO_x -Speicher-Katalysators durch Tränken

[0059] Für Vergleichszwecke wird ein NO_x -Speicher-Katalysator hergestellt, der dem Stand der Technik entspricht.

20 [0060] 0,36 g an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Minilithen (kleine monolithische Formkörper) der Fa. Condea werden mit 240 μl einer 0,49 molaren Bariumacetat-Lösung imprägniert. Die so imprägnierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Minilithe werden bei 80°C 2 Stunden lang getrocknet. Anschließend werden 240 μl einer 0,365 molaren Cernitrat-Lösung aufimprägniert. Das Material wird erneut bei 80°C für 2 Stunden getrocknet. Es werden 240 μl einer 0,078 molaren Platinnitrat-Lösung aufimprägniert. Die Minilithe werden wiederum für 2 Stunden bei 80°C getrocknet und anschließend für 4 Stunden bei 500°C in Luft kalziniert.

25

Beispiel 2

Herstellen eines Rh NO_x -Zerfalls-Katalysators ohne Promotor durch Tränken

30 [0061] Für Vergleichszwecke wird außerdem ein auf Rh basierender NO_x -Zerfalls-Katalysator ohne Promotor (entsprechend dem Stand der Technik) synthetisiert.

[0062] Zu 10 g an extrudiertem β -Zeolith der Fa. Uetikon werden 100 ml einer 0,0189 molaren Rhodium-Nitrat Lösung gegeben. Die Lösung wird auf 40°C erwärmt und solange gerührt, bis die überstehende Lösung entfärbt, d. h. das Rhodium weitgehend vom Extrudat aufgenommen ist. Das Extrudat wird abfiltriert, bei 80°C getrocknet und 2 Stunden bei 500°C in Luft im Muffelofen kalziniert.

35

Beispiel 3

Herstellung eines erfundungsgemäßen Seltenerd-dotierten Pt/Rh Katalysators durch Tränken

40 [0063] Der Katalysator wird durch sequentielle Imprägnierung von wässrigen Prekursorlösungen und abschließende Kalzinierung wie folgt hergestellt: 0,36 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Minilithe der Fa. Condea werden mit 240 μl einer 0,83 molaren Gadoliniumnitrat-Lösung imprägniert. Das so imprägnierte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird bei 80°C für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die Minilithe werden mit 240 μl einer 0,127 molaren Rhodiumnitrat-Lösung imprägniert und bei 80°C getrocknet. Anschließend werden die Minilithe mit 240 μl einer 0,0078 molaren Platinnitrat-Lösung imprägniert, bei 80°C für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet sowie für 4 Stunden im Muffelofen bei 500°C an Luft kalziniert.

45

Beispiel 4

Herstellung eines erfundungsgemäßen Seltenerd-dotierten Pt/Rh Katalysators durch Ausfällen

50 [0064] Dieser Katalysator wird durch Auffällen des Neodynamoxids und nachfolgender Imprägnierung mit den Edelmetallsalzen hergestellt: 0,36 g an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Minilithen der Fa. Condea werden mit 240 μl einer 0,71 molaren Gadoliniumnitrat-Lösung imprägniert. Durch Zugabe von 100 μl einer 20%igen NH_3 -Lösung wird das Gadolinium auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgefällt. Die Minilithe werden bei 80°C für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet. Anschließend werden die Minilithe mit 240 μl einer 0,127 molaren Rhodiumnitrat-Lösung imprägniert und bei 80°C getrocknet. Die Minilithe werden mit 240 μl einer 0,0078 molaren Platinnitrat-Lösung imprägniert, bei 80°C für zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet und 4 Stunden im Muffelofen bei 500°C in Luft kalziniert.

55 [0065] Sämtliche Katalysatoren, die nach einem der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Syntheseweg hergestellt wurden und die in einem der folgenden Beispiele charakterisiert werden, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Als Trägeroxid (TO) wurde entweder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (keine Angabe) oder TiO_2 (t) oder ZrO_2 (z) oder Zeolith- β (b) verwendet. Sämtliche Gewichtsangaben in Gew.-% beziehen sich auf die Masse des Trägeroxides. In der letzten Spalte der Tabelle ist schließlich der Zustand des Katalysators angegeben, d. h. es ist beschrieben, ob es sich um einen frisch hergestellten Katalysator handelt, oder um einen gealterten, d. h. Schwefel-Verunreinigungen ausgesetzten Katalysator (= gealt).

DE 102 09 529 A 1

Tabelle 1

Katalysator ID	TO	Seltenes Erdoxid	Erd alkali Oxid	IVB Oxid	Masse Träger- oxid [g]	Masse Rh-Bela- tung	Masse Pt-Bela- tung	Masse Seltenes Erdoxid	Masse Erdalkali Oxid	Mas- se IVB	Zust. des
----------------	----	---------------------	-----------------------	-------------	------------------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------------	----------------------------	-------------------	--------------

5

						dung [Gew.%]	dung [Gew.%]	[Gew.%]	[Gew.%]	Oxid [Gew -%]	Katss
Pt-Ba-1		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,0	4,0	5,0	-	frisch
Pt-Ba-2		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,0	4,0	10,0	-	frisch
Pt-Ba-3		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,0	4,0	5,0	-	frisch
Pt-Ba-4		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,0	4,0	10,0	-	frisch
Pt-Ba-5		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,8	4,0	7,5	-	frisch
Pt-Ba-6		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,2	4,0	7,5	-	frisch
Pt-Ba-7		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	3,8	-	frisch
Pt-Ba-8		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	12,0	-	frisch
Pt-Ba-9		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	7,5	-	frisch
Pt-Ba-10		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,2	4,0	8,0	-	frisch
Pt-Ba-11		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,2	4,0	3,0	-	frisch
Pt-Ba-12		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,1	4,0	12,0	-	frisch
Pt-Ba-13		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,1	4,0	3,0	-	frisch
Pt-Ba-14		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,8	4,0	0,0	-	frisch
Pt-Ba-15		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,2	4,0	0,0	-	frisch
Pt-Ba-1-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,0	4,0	5,0	-	gealt
Pt-Ba-2-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,0	4,0	10,0	-	gealt
Pt-Ba-3-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,0	4,0	5,0	-	gealt
Pt-Ba-4-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,0	4,0	10,0	-	gealt
Pt-Ba-5-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,8	4,0	7,5	-	gealt
Pt-Ba-6-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,2	4,0	7,5	-	gealt
Pt-Ba-7-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	3,8	-	gealt
Pt-Ba-8-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	12,0	-	gealt
Pt-Ba-9-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,5	4,0	7,5	-	gealt
Pt-Ba-10-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,2	4,0	8,0	-	gealt
Pt-Ba-11-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,2	4,0	3,0	-	gealt
Pt-Ba-12-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,1	4,0	12,0	-	gealt
Pt-Ba-13-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	1,1	4,0	3,0	-	gealt
Pt-Ba-14-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	0,8	4,0	0,0	-	gealt

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 09 529 A 1

	Pt-Ba-15-a		CeO ₂	BaO	-	0,36	-	2,2	4,0	0,0	-	gealt
5	Gd-Pt-Rh-1		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-2		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-3		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-4		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,5	0,5	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-5		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,3	0,7	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-6		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,2	0,8	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-7		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,0	1,0	10,0	-	-	frisch
10	Nd-Pt-Rh-1		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-2		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-3		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-4		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,5	0,5	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-5		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,3	0,7	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-6		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,2	0,8	10,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-7		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,0	1,0	10,0	-	-	frisch
15	Pr-Pt-Rh-1		Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,36	1,0	0,0	10,0	-	-	frisch
	Pr-Pt-Rh-2		Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,36	0,9	0,1	10,0	-	-	frisch
	Pr-Pt-Rh-3		Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,36	0,8	0,2	10,0	-	-	frisch
	Pr-Pt-Rh-4		Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,36	0,5	0,5	10,0	-	-	frisch
	Pr-Pt-Rh-5		Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,36	0,3	0,7	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-1		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-2		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	10,0	-	-	frisch
20	Sm-Pt-Rh-3		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-4		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,5	0,5	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-5		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,3	0,7	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-6		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,2	0,8	10,0	-	-	frisch
	Sm-Pt-Rh-7		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,0	1,0	10,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-P-1		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	frisch
	Gd-Pt-Rh-P-2		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	frisch
25	Gd-Pt-Rh-P-3		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	frisch
	Nd-Pt-Rh-P-1		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	frisch
30												
35												
40												
45												
50												
55												
60												

DE 102 09 529 A 1

Nd-Pt-Rh-P-2		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	frisch
Nd-Pt-Rh-P-3		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	frisch
Sm-Pt-Rh-P-1		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	frisch
Sm-Pt-Rh-P-2		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	frisch
Sm-Pt-Rh-P-3		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	frisch
Gd-Pt-Rh-P-1-a		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	gealt
Gd-Pt-Rh-P-2-a		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	gealt
Gd-Pt-Rh-P-3-a		Gd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	gealt
Nd-Pt-Rh-P-1-a		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	gealt
Nd-Pt-Rh-P-2-a		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	gealt
Nd-Pt-Rh-P-3-a		Nd ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	gealt
Sm-Pt-Rh-P-1-a		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	1,0	0,0	8,0	-	-	gealt
Sm-Pt-Rh-P-2-a		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,9	0,1	8,0	-	-	gealt
Sm-Pt-Rh-P-3-a		Sm ₂ O ₃	-	-	0,36	0,8	0,2	8,0	-	-	gealt
Rh-La-Ti	t	La ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Pr-Ti	t	Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Gd-Ti	t	Gd ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Sm-Ti	t	Sm ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Tb-Ti	t	Tb ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Yb-Ti	t	Yb ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Nd-Ti	t	Nd ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Dy-Zr	z	Dy ₂ O ₃		-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Er-Zr	z	Er ₂ O ₃		-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Lu-Zr	z	Lu ₂ O ₃		-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Eu-Zr	z	Eu ₂ O ₃		-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-La-Zr	z	La ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Pr-Zr	z	Pr ₆ O ₁₁	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Gd-Zr	z	Gd ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Sm-Zr	z	Sm ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Tb-Zr	z	Tb ₄ O ₇	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
Rh-Yb-Zr	z	Yb ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Rh-Nd-Zr	z	Nd ₂ O ₃	-	-	0,3	1,0	-	8,0	-	-	frisch
5	Beta-Rh-1	b	-	-	-	0,3	0,33	-	-	-	-	frisch
10	Beta-Rh-2	b	-	-	-	0,3	0,66	-	-	-	-	frisch
15	Beta-Rh-3	b	-	-	-	0,3	1	-	-	-	-	frisch
20	Beta-Rh-4	b	-	-	-	0,3	1,33	-	-	-	-	frisch
25	Beta-Rh-5	b	-	-	-	0,3	1,66	-	-	-	-	frisch
30	Beta-Rh-6	b	-	-	-	0,3	2	-	-	-	-	frisch
35	Beta-Rh-7	b	-	-	-	0,3	2,33	-	-	-	-	frisch
40	Beta-Rh-8	b	-	-	-	0,3	2,66	-	-	-	-	frisch
45	Beta-Rh-9	b	-	-	-	0,3	3	-	-	-	-	frisch
	Pt-110-Rh000		-	-	-	0,3	-	1,1	-	-	-	frisch
	Pt-095-Rh-015		-	-	-	0,3	0,2	1,0	-	-	-	frisch
	Pt-090-Rh-020		-	-	-	0,3	0,2	0,9	-	-	-	frisch
	Pt-030-Rh-080		-	-	-	0,3	0,8	0,3	-	-	-	frisch
	Pt-016-Rh-094		-	-	-	0,3	0,9	0,2	-	-	-	frisch
	Pt-000-Rh-110		-	-	-	0,3	1,1	0,0	-	-	-	frisch
	Pt0-Rh1-Pr12	Pr ₆ O ₁₁	-	-	-	0,36	1,0	0,0	12	-	-	frisch
	Pt0-Rh1-Pr6	Pr ₆ O ₁₁	-	-	-	0,36	1,0	0,0	6	-	-	frisch
	Pt0.1-Rh0.9-Pr12	Pr ₆ O ₁₁	-	-	-	0,36	0,9	0,1	12	-	-	frisch
	Pt0.9-Rh0.1-Pr12	Pr ₆ O ₁₁	-	-	-	0,36	0,1	0,9	12	-	-	frisch
	Pt0-Rh1-Pr11.5-Zr0.5	Pr ₆ O ₁₁	-	ZrO ₂	0,36	1,0	0,0	11,5	-	0,5	-	frisch

Beispiel 5

50 Testen der Leistungsfähigkeit, insbesondere der NO_x-Konvertierung, der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zu Katalysatoren nach dem Stand der Technik

[0066] Die Test- und Alterungsbedingungen, denen die oben beschriebenen Katalysatoren ausgesetzt wurden, sind in der nachstehenden Tabelle beschrieben. Dabei wurde jeder Katalysator in einer abgeschlossenen, temperatur-geregelten Reaktions-Kammer einer Gasmischung ausgesetzt. Die Gasmischung wurde in einer Mischkammer so aus den Ausgangsgasen (siehe Tabelle) zusammengemischt, dass realistische Abgas-Bedingungen im Fett- und/oder Mager-Betrieb simuliert werden. Dabei gilt, dass der Katalysator im mageren Betrieb, wie es realistischen Abgas-Bedingungen entspricht, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff, Wasser, Stickstoff und NO sowie 6% an Sauerstoff ausgesetzt worden ist, d. h. dass eine Luftzahl größer als 1,2 vorliegt, wohingegen im Fett-Betrieb der Sauerstoff-Gehalt auf Null gefahren wird.

[0067] Der Alterungs-Prozess wird durch Zugabe von vppm-Mengen (Volumen ppm) an Schwefeldioxid simuliert, wie auch dies realistischen Bedingungen bei der Kraftstoff-Verbrennung entspricht.

Tabelle 2

Testbedingungen:	Alterung:	
CO (mager):	800 vppm	5
C ₃ H ₆ :	150 vppm	
NO:	380 vppm	10
O ₂ (mager):	6.0 vol.%	
O ₂ (fett):	0.0 vol%	
CO (fett):	5.0 vol.%	15
H ₂ (fett)	1.67 vol%	
H ₂ O	8.0 vol%	20
N ₂	Rest	
Gesamtfluss	60 NL/h	25
t(mager)	80 Sekunden	
t (fett)	2,5 Sekunden	30
T:	variabel	

[0068] Unter diesen Test-Bedingungen wurde nun der jeweilige Katalysator in einer Serie von Zyklen jeweils entsprechend den in der Tabelle gegebenen Zeitfenstern angefettet und ansonsten mager betrieben. Anschließend an die Anfettungsphase, d. h. im wieder mageren Betrieb wird dann integrierend für jeweils 45 Sekunden der nach dem Katalysator auftretende Stickoxid-Gehalt gemessen. Die Messungen der NO_x-Konzentration erfolgt dabei zeitauflöst mit einer Datenerfassungs-Rate von 0,5 Hz. Zur Ermittlung der NO_x-Zersetzungseffizienz wird ein Mittelwert der NO_x-Konzentration über 45 Sekunden unmittelbar nach Auftreten der 2,5-sekündlichen Fettphase errechnet. Dieser kann mit dem 35 ursprünglich eingespeisten 380 vppm verglichen werden. Diese Messung wird für verschiedene "Abgas"-Temperaturen wiederholt und entsprechend ist in den Fig. 1 bis 10 als horizontale Achse, d. h. als x-Achse, stets die Temperatur in Grad Celsius angegeben.

[0069] In den Fig. 1 bis 4 und 7 bis 10 repräsentiert die y-Achse jeweils den hinter dem betreffenden Katalysator gemessenen Gehalt an NO_x in vppm (volume parts per million), und zwar gemessen wie im letzten Abschnitt beschrieben.

[0070] In Fig. 1 ist die Konvertierung von frischen, d. h. nicht mit Schwefel verunreinigten Speicher-Katalysatoren nach dem Stand der Technik (siehe die entsprechenden Katalysator IDs in der obigen Tabelle 1) zu sehen. Es ist offensichtlich, dass die besten dieser Katalysatoren (z. B. Pt-Ba-4 mit BaO als Erdalkali-Speicheroxid) im aktivierte Zustand bei fast allen Temperaturen effizient Stickoxide konvertieren, und zwar bis hinunter zu 20 vppm.

[0071] In Fig. 2 ist dieselbe Messung mit denselben Katalysatoren wiederholt worden, wobei nun der Effekt der Ver-giftung mit Schwefel/des Alters mit berücksichtigt wird (Bedingungen: siehe Tabelle 2). Selbst die besten Speicher-Katalysatoren zeigen nunmehr nur noch eine Stickoxid-Reduktion bis zu etwa 280 vppm. Dies gilt wiederum in gleichen Maße bei fast allen Temperaturen.

[0072] In Fig. 3 ist die Konvertierung von Stickoxiden und Verwendung des nicht gealterten, erfundungsgemäßen Katalysators (Rh/Pt mit Gd, Nd oder Sm als Seltenerdioxid-Promotor hinzudotiert) gezeigt. Offensichtlich ist der Speicher-Katalysator nach dem Stand der Technik (vergleiche mit Fig. 1) im frischen Zustand dem erfundungsgemäßen Zersetzungskatalysator bei tiefen (unter 300°C) und bei hohen (oberhalb von 420°C) Temperaturen bezüglich der NO_x-Konversion überlegen und bei Temperaturen zwischen 300°C und 420°C leicht überlegen oder ebenbürtig.

[0073] Dies ändert sich allerdings, wenn, wie in Fig. 4 gezeigt ist, der erfundungsgemäße Katalysator unter Schwefel gealtert wird, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie zuvor für Fig. 2 der Speicher-Katalysator nach dem Stand der Technik, (siehe obenstehende Tabelle 2). Während der Speicher-Katalysator im gealterten Zustand Stickoxide bestensfalls von 380 vppm auf 280 vppm konvertiert (siehe Fig. 2), vermag der erfundungsgemäße Zersetzungskatalysator, insbesondere bei Temperaturen, die typischen Abgas-Temperaturen von Mager-Motoren entsprechen, Stickoxide hinunter bis zu 120 vppm zu konvertieren. Dies entspricht also einer Verbesserung von mehr als einem Faktor 2 gegenüber dem Stand der Technik.

[0074] Die Tatsache, dass der erfundungsgemäße Katalysator tatsächlich im Drei-Wege-Betrieb funktioniert, d. h. auch Kohlenwasserstoffe (KW) und Kohlenmonoxid oxidiert ist jeweils in den Fig. 5 (CO-Oxidation, y-Achse: vppm-Gehalt an CO nach dem Katalysator) und 6 (KW-Oxidation, y-Achse: vppm-Gehalt an KW) gezeigt. So entfernen beispielsweise die Sm als Promotor enthaltenden erfundungsgemäßen Katalysatoren (z. B. Sm-Pt-Rh-P-3) bei realistischen Abgas-Temperaturen um 300°C praktisch alles Kohlenmonoxid und praktisch alle Kohlenwasserstoffe.

[0075] In Fig. 7 ist die oben diskutierte, erhöhte Aktivität von erfundungsgemäßen Katalysatoren mit einem erhöhten Rh-Gehalt gegenüber ansonsten gleichartigen erfundungsgemäße Katalysatoren mit erhöhtem Pt-Gehalt demonstriert. Man erkennt, dass Pt-haltige Katalysatoren, die den Speicherkatalysatoren nach dem Stand der Technik nahekommen, bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 280°C) mehr NO_x konvertieren, vermutlich da hier die überlegene NO₂-Bildung und Speicherung am Pt zum Tragen kommt, wohingegen bei höheren Temperaturen, bei denen Rh und Pt in gleichem Maße NO₂ bilden, die überlegene NO_x-Zersetzungskapazität des Rh dominiert. Dies kann insbesondere am Vergleich von Gd-Pt-Rh-4 (0,8 Gew.-% Rh zu 0,2 Gew.-% Pt) mit Gd-Pt-Rh-7 (kein Rh, 1 Gew.-% Pt) gesehen werden, in welchem Falle der Rh-reiche Katalysator bei Abgas-Temperaturen, die für einen Mager-Motor relevant sind, etwa zweimal so aktiv ist wie der reine Pt-Katalysator.

[0076] In Fig. 8 gezeigt, dass ein Rh-haltiger Zersetzungskatalysator ohne Dotierung mit Seltenerd-Oxiden nach dem Stand der Technik gegenüber dem erfundungsgemäßen Rh-haltigen Zersetzungskatalysator mit Seltenerd-Oxid (vergleiche mit Fig. 3) Dotierung deutlich unterlegen ist, insbesondere bei den für Mager-Motoren relevanten höheren Temperaturen.

[0077] Fig. 9 zeigt, dass für die erfundungsgemäßen Katalysatoren im Gegensatz zu den Speicherkatalysatoren nach dem Stand der Technik die Basizität der eingesetzten Oxide (Speicherkatalysatoren: Erdalkali-Oxide, erfundungsgemäße Zersetzungskatalysatoren: Seltenerd-Oxide) keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat und insbesondere nicht in einer systematischen Art und Weise. In völligem Gegensatz zum Verhalten, welches man bei Speicherkatalysatoren findet, hat eine verringerte Basizität teilweise sogar eine verbesserte Aktivität zur Folge.

[0078] Fig. 10 schließlich zeigt zweierlei: (i) zum einen kann die NO_x-Aktivität des erfundungsgemäßen Katalysators durch Dotieren des Rh-reichen Katalysators mit geringen Mengen an Pt erhöht werden (vergleiche Pt0-Rh1-Pr12 gegen Pt0.1-Rh0.9-Pr12) und insbesondere auch das Verhalten bei tiefen Temperaturen verbessert werden, zum anderen kann (ii) das Dotieren des Seltenerd-Oxides mit einem Oxid ausgewählt aus der Gruppe der Zr-, Hf- oder Ti-Oxide die Aktivität des erfundungsgemäßen Katalysators erhöht werden (vergleiche Pt0-Rh1-Pr12 gegen Pt0-Rh1-Pr11.5-Zr0.5), in diesem Beispiel sogar ganz ohne Zugabe von Pt.

25

Patentansprüche

1. Katalysator zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, wobei der Katalysator mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
 - 30 mindestens ein poröses Trägermaterial;
 - (ii) Rhodium als Aktiv-Metall alleine oder mit mindestens einem weiteren Aktiv-Metall, wobei das Massenverhältnis, bezogen auf die Elemente, von Rhodium zur Summe aller weiteren Aktiv-Metalle im Katalysator mindestens 1 : 4,5 beträgt;
 - (iii) mindestens ein Seltenerd-Oxid als Promotor.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Summe von eingesetztem Rhodium und aller weiteren Aktiv-Metalle relativ zum insgesamt eingesetzten porösen Trägermaterial des Katalysators im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% liegt.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des eingesetzten Rhodiums relativ zum porösen Trägermaterial, auf welchem es fixiert ist, in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% liegt.
4. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Trägermaterial ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe umfassend refraktorische Oxide, Mischoxide oder Oxidmischungen.
5. Katalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Trägermaterial ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe umfassend Aluminium-Oxide, Silizium-Oxide, Alumosilikate, Titan-Oxide, Zirkon-Oxide sowie Gemische oder Mischoxide von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen.
6. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Aktiv-Metall ausgewählt wird aus der Gruppe Ru, Pd, Os, Ir, Pt.
7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Aktiv-Metall Platin ist.
8. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Seltenerd-Oxid, welches als Promotor fungiert, ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe umfassend La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxid, sowie Gemische oder Mischoxide von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide.
9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Praseodym-, Samarium-, Europium-, Gadolinium-, Terbium, Dysprosium-, Holmium-, Erbium-, Thulium-, oder Ytterbium-Oxide oder Mischoxide oder Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Seltenerd-Oxide als Promotoren eingesetzt werden.
10. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Seltenerd-Oxiden, relativ zur Gesamtmenge an Trägermaterialien, im Bereich von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% liegt.
11. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich mindestens 30 Gew.-% der gesamten im Katalysator befindlichen Seltenerd-Oxide im Kontakt mit dem mindestens einen Aktiv-Metall befinden, wobei der Kontakt über eine gemeinsame Grenzfläche zwischen Seltenerd-Oxid und Aktiv-Metall oder über eine dem Seltenerd-Oxid und dem Aktiv-Metall gemeinsame, dritte Grenzfläche oder durch beides hergestellt sein kann.
12. Katalysator nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Seltenerd-Oxid mit mindestens einem weiteren Oxid dotiert ist, wobei das Oxid ausgewählt wird aus der Gruppe Zirkonium-Oxid, Titan-Oxid, Hafnium-Oxid.
13. Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager-Betrieb, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Fett-Mager-Betrieb in alternierenden Fett- und

DE 102 09 529 A 1

Mager-Zyklen erfolgt, wobei das Verhältnis der Zeitdauer von Mager-Zyklen zu Fett-Zyklen im normalen Fahrbetrieb mindestens 10 : 1 beträgt und die absolute Zeitdauer eines Mager-Zyklus im normalen Fahrbetrieb von 10 Sekunden bis 120 Sekunden beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasreinigung das simultane Oxidieren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid sowie das Reduzieren von Stickoxiden, sowie optional im Fall von Diesel-Motoren auch das Entfernen von Ruß umfasst. 5

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgas-Temperatur im normalen Fahrbetrieb ausreichend ist zum Minimieren von schwefelhaltigen Verunreinigungen auf dem Katalysator.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Mager-Motor ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, Hybrid-Motoren, Diesel-Motoren, Vielstoff-Motoren, Schichtlade-Motoren sowie Otto-Motoren mit ungedrosseltem Teillastbetrieb und höherer Verdichtung oder mit ungedrosseltem Teillastbetrieb oder höherer Verdichtung bei jeweils direkter Einspritzung. 10

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in motornaher Position oder in Unterboden-Position eingebaut wird. 15

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein NO_x-Sensor eingesetzt wird und dass eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert wird, wenn ein vorbestimmter NO_x-Grenzwert erreicht wird.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in beliebiger Kombination mit mindestens einem der Katalysatoren oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Start-Katalysator, HC-SCR Katalysator, NO_x-Speicher-Katalysator, λ-geregelter Drei-Wege-Katalysator, Partikelfilter, Rußfilter. 20

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination des erfundungsgemäßen Katalysators mit mindestens einem der in Anspruch 20 genannten Katalysatoren durch mindestens eine Möglichkeit ausgewählt aus der folgenden Gruppe erfolgt: (i) sequentielle Anordnung der verschiedenen Katalysatoren, (ii) physikalische Mischung der verschiedenen Katalysatoren und Aufbringung auf einen gemeinsamen Formkörper oder (iii) Aufbringung der verschiedenen Katalysatoren in Form von Schichten auf einen gemeinsamen Formkörper. 25

22. Verwendung von Seltenerd-Oxiden zur Dotierung von Katalysatoren, die in der Abgas-Reinigung von Mager-Motoren eingesetzt werden. 30

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

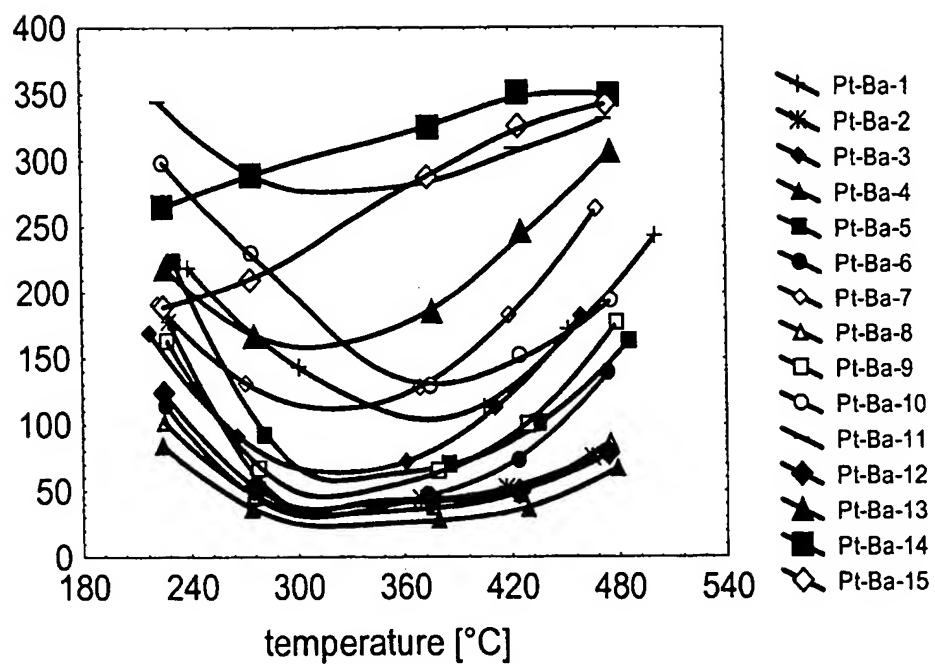
55

60

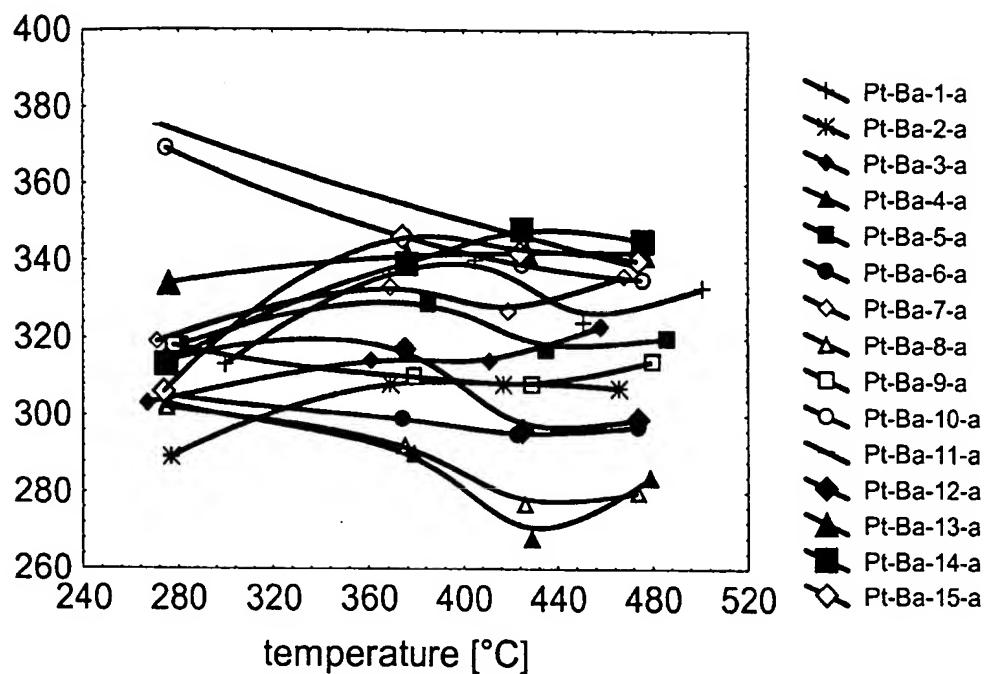
65

- Leerseite -

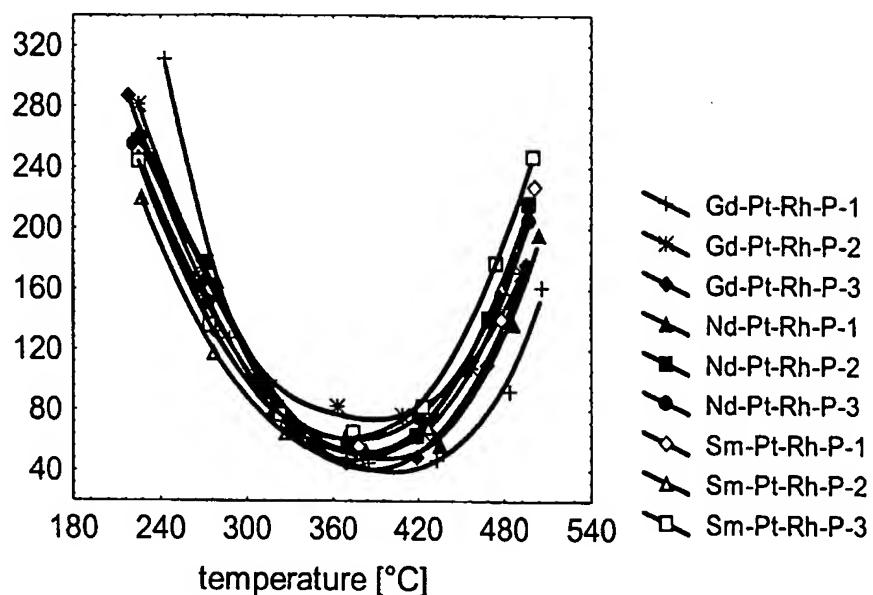
Figur 1



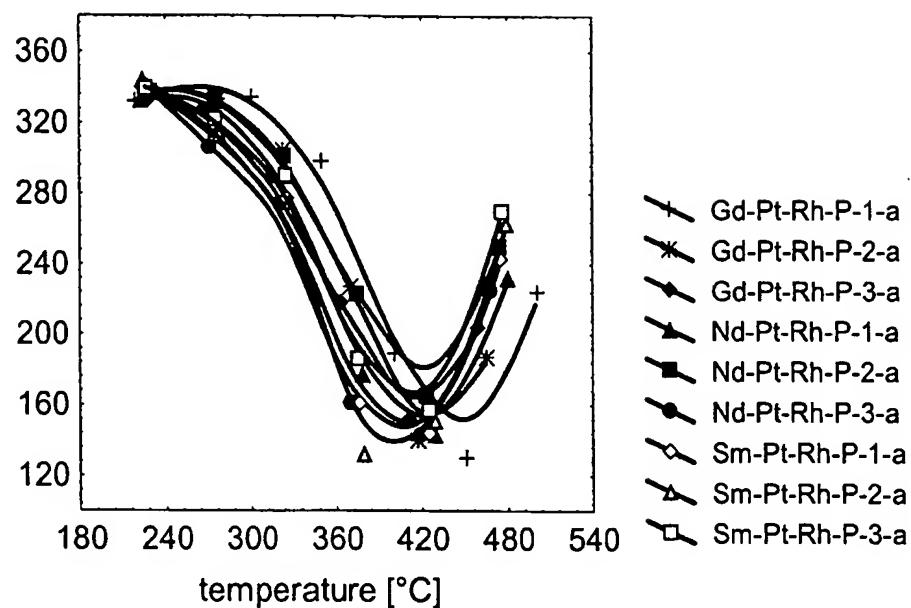
Figur 2



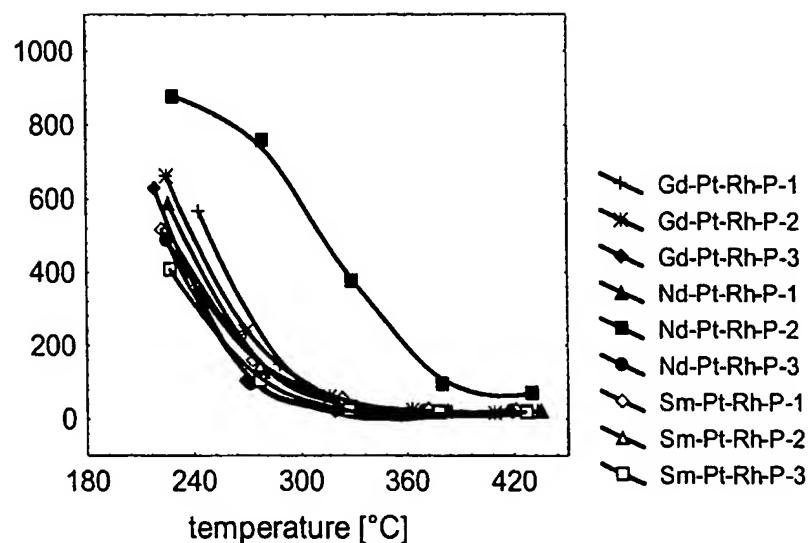
Figur 3



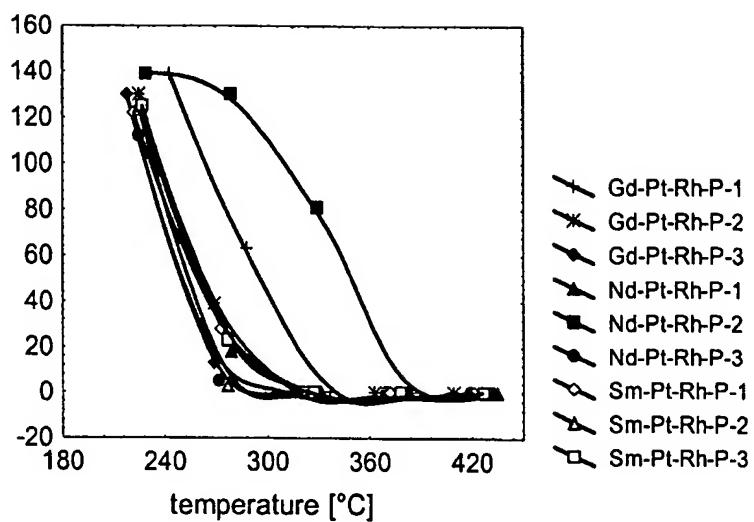
Figur 4



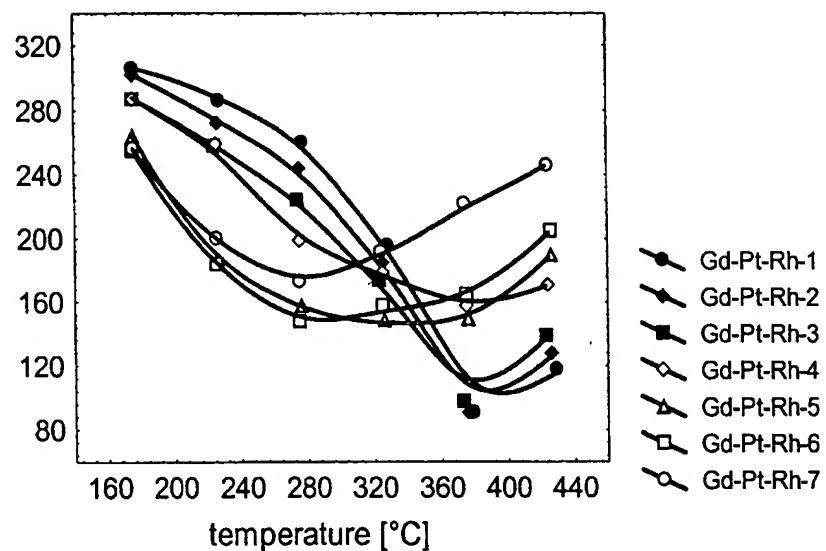
Figur 5



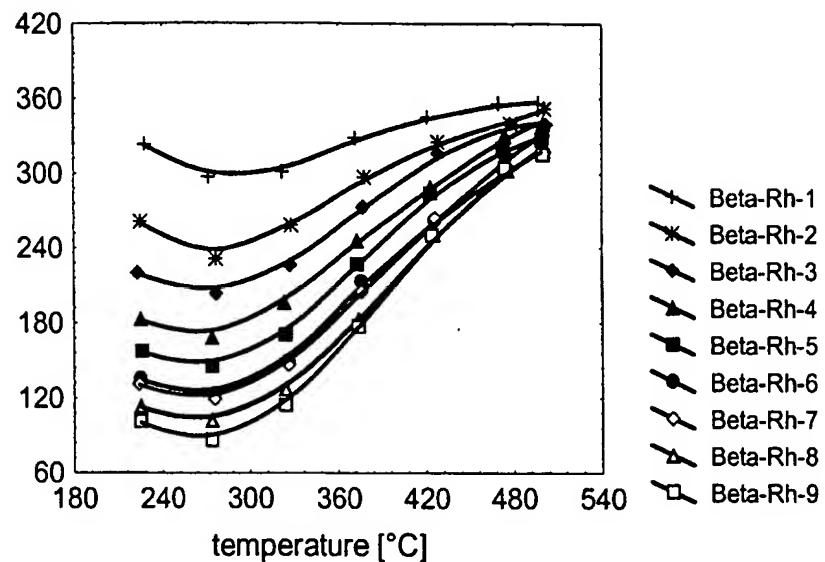
Figur 6



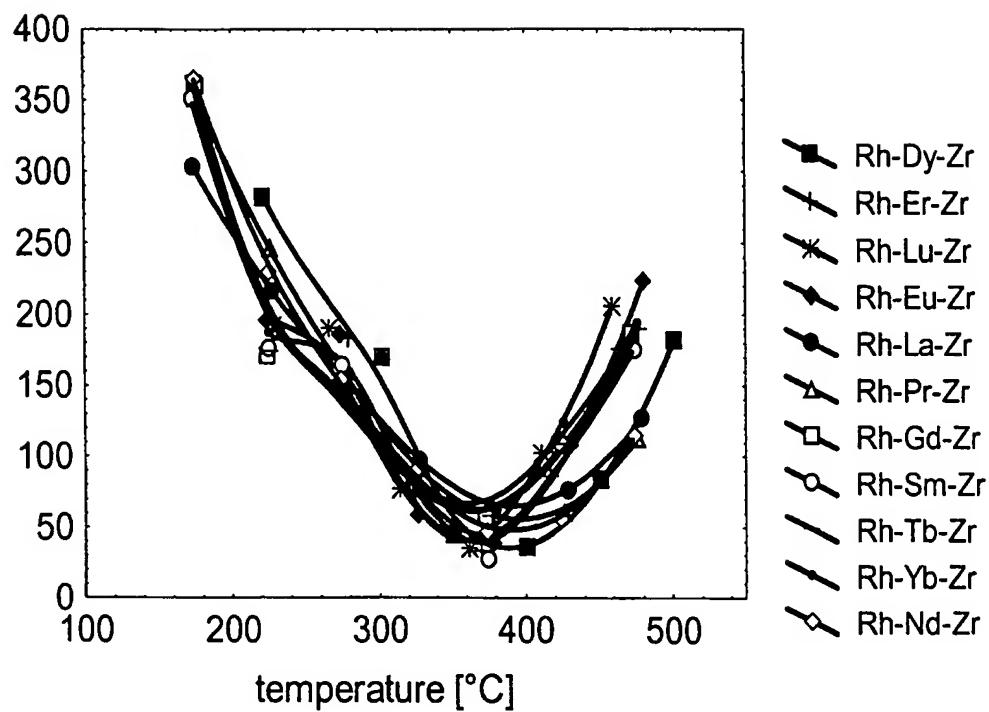
Figur 7



Figur 8



Figur 9



Figur 10

